

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-281582 ✓

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl. G01N 21/78
G01N 31/00

(21)Application number : 05-068557 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
(22)Date of filing : 26.03.1993 (72)Inventor : WATANABE MITSUYOSHI
UBUKAWA AKIRA

(54) ANALYSIS OF IRON ION BY VALENCE NUMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the method for analyzing iron ion in solution by valence numbers when transition metal and organic material coexist.

CONSTITUTION: In solution, wherein at least one or more kinds of transition metal and organic material coexist and iron (I) ion and iron (II) ion are contained, a color coupler is added in the analysis of the iron (I) ion, and a reducing agent and the color coupler are added in the analysis of the iron (II) ion. This is the feature of this method. The measurement of the iron ion by the valence number is performed by absorptiometry. A pH regulator, acid, alkali solution and a masking agent are added based on the pH of the solution and the coexisting ion.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-281582 <

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/78	Z	7906-2 J		
31/00	T	7132-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-68557

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 渡辺 光義

愛知県名古屋市港区宝神5丁目2301番地

(72)発明者 生川 章

三重県四日市市中野町879番地の6

(74)代理人 弁理士 服部 雅紀

(54)【発明の名称】 鉄イオンの価数別分析方法

(57)【要約】

【目的】 遷移金属や有機物が共存するときの溶液中鉄イオンの価数別分析方法を提供する。

【構成】 遷移金属、有機物の少なくとも1種類以上が共存し、第1鉄イオン、第2鉄イオンを含む溶液において、第1鉄イオンの分析では発色剤を加え、第2鉄イオンの分析では還元剤と発色剤を加えることを特徴とし、価数別鉄イオンの測定は吸光光度法による。また、溶液のpHや共存するイオンにより、pH調整剤、酸、アルカリ溶液、マスクング剤を添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属、有機物の少なくとも1種類以上が共存し、第1鉄イオン、第2鉄イオンを含む溶液中の第1鉄イオン分析において、発色剤を加え吸光光度法で定量することを特徴とする鉄イオンの価数別分析方法。

【請求項2】 遷移金属、有機物の少なくとも1種類以上が共存し、第1鉄イオン、第2鉄イオンを含む溶液中の第2鉄イオン分析においては、還元剤と発色剤を加え吸光光度法で全鉄イオン量を分析し、全鉄イオン量から第1鉄イオン量を差し引いて第2鉄イオン量を定量することを特徴とする請求項1記載の鉄イオンの価数別分析方法。

【請求項3】 溶液のpHが3～8の範囲外の時、酸溶液、アルカリ溶液、pH調整剤の群から選ばれる少なくとも1種類以上を添加することを特徴とする請求項1または2記載の鉄イオンの価数別分析方法。

【請求項4】 遷移金属イオン、有機物、第2鉄イオンの群から選ばれる少なくとも1種類以上が原因で第1鉄イオンの発色が妨げられるとき、マスキング剤を加えることを特徴とする請求項1または2記載の鉄イオンの価数別分析方法。

【請求項5】 発色剤の主成分が1,10-フェナントロリンであり、その添加量が呈色溶液中の濃度として、0.03～1重量%の範囲であることを特徴とする請求項1または2記載の鉄イオンの価数別分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉄イオンの価数別分析方法に関するもので、詳細には、例えばメッキ液中の第1鉄イオン、第2鉄イオンの分析方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えばメッキ液使用前後の鉄イオンの価数変化を把握し、コントロールすることは、良好なメッキ状態を得るための重要な課題であり、鉄イオンの価数別分析方法として、滴定法や吸光光度法が知られている。具体的には、第1の方法として対象とする溶液を過マンガン酸カリウム溶液で滴定すると、第1鉄イオンは第2鉄イオンに酸化される。この時消費した過マンガン酸カリウム溶液の量から第1鉄イオンの量を求めることができる。また、第2鉄イオンを求める場合、対象とする溶液を過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、第1鉄イオン量を求める。滴定後、対象溶液中の鉄イオンは全て第2鉄イオンになる。次に再び前記溶液中の第2鉄イオンを完全に第1鉄イオンにするため、過剰の還元剤を加える。その後、過剰分の還元剤を過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、添加した還元剤の量から過剰分の還元剤の量を引くと溶液中の全鉄量に相当し、計算により全鉄量が求められる。第2鉄イオン量は、全鉄イオ

ン量から第1鉄イオン量を引いた量として得られる。第2の方法としてJIS H 1353（アルミニウムおよびアルミニウム合金中の鉄定量方法）、R3105（ほうけい酸ガラスの分析方法）にあるような吸光光度法がある。これは対象とする溶液に1,10-フェナントロリンを加えpHを調節して呈色させ、吸光度または透過率を測定する。この吸光度または透過率から全鉄イオン量のみを求めている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般に化学分析では、共存する元素およびイオンの妨害を受けやすいことが知られている。そのため、分析方法を検討するときには共存元素およびイオンの妨害には細心の注意がはらわれる。第1の方法である前記滴定法では、対象溶液中に第1鉄イオン、第2鉄イオンのほかに、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等の遷移金属やメッキ光沢剤、内部応力緩和剤等の有機物等を含有する場合、真の分析値よりも高い値になり、かつバラツキが大きく実用できない。さらに、過マンガン酸カリウム溶液を用いる前記滴定法は、分析操作が煩雑なうえ、滴定終了点である過マンガン酸カリウム溶液の変色が微妙な変化であるため、変色を見極め正確な滴定をするには分析者の経験に頼らなければならない。第2の方法である吸光光度法は、還元剤を添加しなければ、第1鉄イオンの定量の可能性があるが共存する遷移金属および第2鉄イオンの影響で安定な呈色が妨げられるため、バラツキ、経時変化がともに大きく実用できない。

【0004】本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、簡便な分析操作で、かつ遷移金属イオンや有機物が共存する場合においても分析可能な鉄イオンの価数別分析方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明による溶液中の鉄イオンの価数別分析方法は、遷移金属、有機物の少なくとも1種類以上が共存し、第1鉄イオン、第2鉄イオンを含む溶液中の第1鉄イオン分析においては、発色剤を加える。第2鉄イオン分析においては、還元剤と発色剤を加えることを特徴とする。価数別鉄イオンの測定は吸光光度法による。また、溶液のpHが3～8の範囲外の時、酸溶液、アルカリ溶液、pH調整剤の群から選ばれる少なくとも1種類以上を添加する。さらに、遷移金属イオン、有機物、第2鉄イオンの群から選ばれる少なくとも1種類以上が原因で、第1鉄イオンの発色が妨げられるとき、マスキング剤を加える。具体的には、発色剤の主成分が1,10-フェナントロリンであり、その添加量が呈色溶液中の濃度として0.03～1重量%の範囲である。共存する遷移金属イオンは、好ましくはNi、Co、Zn、Cu、Mn、Crのイオンであり、その量は全鉄イオン量の10倍～100倍の範囲である。

【0006】

【発明の作用および効果】本発明による溶液中の価数別鉄イオン分析方法によると、遷移金属イオン、有機物が共存のまま鉄イオンの価数別の定量ができる。また、その操作は簡便であるとともに、溶液中の価数別鉄イオン量を正確かつ迅速に求められるという優れた効果がある。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。遷移金属含有液中の第1鉄イオン、第2鉄イオンを価数別に定量分析する例を詳述する。

実験例1

実験例1は、ニッケルメッキ液中の第1鉄イオンのみ定量分析する場合の分析条件を調べた実験例である。分析操作を図1(1)～(6)に示す。図1の操作の概要は、ニッケルメッキ液(6)の一部を採取し、酸(5)を添加し溶液を酸性溶液とする。次に、ニッケルイオン、第2鉄イオンのマスキング剤(4)を加えた後、発色剤(3)として1.10フェナントロリンを加える。さらに、pH調整剤(2)を加え100mlに定容とした後、波長510nmにおいて吸光度法により(1)第1鉄イオン量のみを定量する。本発明の分析方法における分析条件の検討を(1)から(6)の順にすすめる。

【0008】(1) 吸光度測定、(2) pH調整剤

本発明の分析方法では、発色剤として1.10フェナントロリンを使用する。1.10フェナントロリンは、pH3～8で第1鉄イオンときわめて特異的に反応し、濃

紅色の水溶性錯イオンを形成し、このときの吸光度法における吸収波長ピークは510nm付近に存在する。以上の条件から吸光度法による第1鉄イオンの測定では、510nmにおける吸光度または透過率を測定する。また、発色条件として、溶液をpH3～8に調整する必要がある、溶液のpHを一定に保つことができる緩衝溶液を添加する。ここでは、pH5～6に保つことができる酢酸アンモニウムをpH調整剤として使用する。

【0009】(3) 発色剤

発色剤は、1.10フェナントロリンを使用するが、従来の技術に記載した第2の方法の発色条件(以下従来法という)は、0.01g添加している。しかし、前記発色剤添加量では図2に示すように、第1鉄イオンの発色を抑え、かつ退色を促進することがわかった。そこで、第1鉄イオン量を一定として、ニッケルイオン量を段階的に変化させ発色剤を加えた後、吸光度法で測定した。発色後の経過時間と吸光度の関係を図3に示す。この結果から、第1鉄イオンの発色を抑え、かつ退色を促進する大きな原因は、ニッケルイオンの影響であり、従来法では、ニッケルメッキ液中の第1鉄イオンの直接定量が困難であることが判る。

【0010】次に、発色剤の添加量を段階的に変化させ、発色後の経過時間と吸光度との関係を調べた。結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

区分	発色剤 添加量 (g)	ニッケル 量 (mg)	第1鉄 イオン 量 (μg)	経過時間による吸光度				
				発色直後	5分後	10分後	20分後	30分後
実施例1	0.03	9	500	0.992	0.980	0.966	0.934	0.909
実施例2	0.05	9	500	0.993	0.979	0.966	0.937	0.908
実施例3	0.10	9	500	1.005	0.990	0.976	0.951	0.924
実施例4	0.20	9	500	1.006	1.006	1.007	1.006	1.006
実施例5	0.30	9	500	1.012	0.011	1.012	1.012	1.012
実施例6	0.50	9	500	1.007	1.007	1.008	1.008	1.008
比較例1	0.01	0	500	0.994	0.995	0.996	0.995	0.995
比較例2	0.01	9	500	0.800	0.787	0.776	0.754	0.730
比較例3	0.03	0	500	0.993	0.992	0.992	0.992	0.992
比較例4	0.05	0	500	0.993	0.994	0.994	0.994	0.994
比較例5	0.10	0	500	0.993	0.993	0.993	0.992	0.993
比較例6	0.20	0	500	0.987	0.989	0.989	0.988	0.988
比較例7	0.30	0	500	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001
比較例8	0.50	0	500	0.989	0.989	0.989	0.989	0.989

【0012】表1の結果から、従来法の発色剤添加量では、発色剤添加直後から吸光度は減少する。これに対し、発色剤の量が0.03g以上、好ましくは0.2g以上、さらに好ましくは、0.3gでは、吸光度の顕著な減少はみられない。以上の結果から、本発明の第1鉄イオンの測定方法では、発色剤、1.10フェナントロリンの添加量は0.03g以上、好ましくは0.2g以

上、さらに好ましくは、0.3gとする。

【0013】(4) マスキング剤

第1鉄イオンと第2鉄イオンが共存する場合の空試験値におよぼす影響を調べた。結果を表2に示す。

【0014】

【表2】

区 分	ニッケル量 (mg)	第1鉄量 (μ g)	第2鉄量 (μ g)	吸光度 発色直後
実施例 7	0	0	500	0.014
実施例 8	9	0	500	0.030
比較例 9	0	0	0	0.001
比較例 10	9	0	0	0.016

【0015】表2の結果から第1鉄イオンと第2鉄イオンが共存するとき、第2鉄イオンは空試験値を上昇させ第1鉄イオンの定量を妨害することが判る。そこで、第2鉄イオンをマスキングするマスキング剤の検討を行なった。マスキング剤をEDTA（エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム）、酒石酸、クエン酸、CyDTA（シクロヘキサンジアミン4酢酸）、シュウ酸の5種類として、ニッケルイオン、第1鉄イオン、第2鉄イオンを表

3に示す条件で添加し、発色剤添加後の吸光度を測定した。結果を表3に示す。なお、表3中において、○：適用可能、△：第1鉄イオンによる発色がやや抑えられるが、時間の変化に注意すれば適用可能、×：適用不可能として表わす。

【0016】

【表3】

区 分	マスキング剤の種類	ニッケル量 (mg)	第1鉄量 (μ g)	第2鉄量 (μ g)	吸光度 30分後	判定
実施例 9	0.01M-EDTA20ml	10	0	0	0.018	○
	0.01M-EDTA20ml	10	500	0	0.980	
	0.01M-EDTA20ml	10	0	500	0.018	
実施例 10	0.01M-CyDTA10ml	10	0	0	0.018	△
	0.01M-CyDTA10ml	10	500	0	0.883	
	0.01M-CyDTA10ml	10	0	500	0.016	
比較例 11	10%-酒石酸10ml	10	0	0	0.021	×
	10%-酒石酸10ml	10	500	0	0.881	
	10%-酒石酸10ml	10	0	500	0.339	
比較例 12	10%-クエン酸10ml	10	0	0	0.019	×
	10%-クエン酸10ml	10	500	0	1.007	
	10%-クエン酸10ml	10	0	500	0.200	
比較例 13	10%-シュウ酸10ml	10	0	0	沈殿	×
	10%-シュウ酸10ml	10	500	0	沈殿	
	10%-シュウ酸10ml	10	0	500	沈殿	

【0017】表3の結果から、マスキング剤としてEDTA、CyDTA、好ましくはEDTAを用いると第2鉄イオンをマスキングできる。そこで、EDTAの添加量を段階的に変化させ、第2鉄イオンのマスキング効果

について調べた。結果を表4に示す。表4中において、○：適用可能、×：適用不可能として表わす。

【0018】

【表4】

区 分	0.01M-EDTA 添加量 (ml)	ニッケ ル量 (mg)	第1鉄 イオン 量 (μ g)	第2鉄 イオン 量 (μ g)	吸光度 発色 直後	判定
実施例11	1 1	0 9	0 0	500 500	0.002 0.015	○
実施例12	10 10	0 9	0 0	500 500	0.001 0.014	○
実施例13	20 20	0 9	0 0	500 500	0.002 0.014	○
比較例14	0 0	0 9	0 0	500 500	0.014 0.030	×

【0019】表4の結果から、マスキング剤として0.01M-EDTAで1ml以上の添加が必要であることが判る。次に、発色剤とマスキング剤を併用した場合の添加量と吸光度の関係を調べた。結果を表5に示す。表

5中において、○：適用可能、△：時間の変化に注意すれば適用可能、×：適用不可能として表わす。

【0020】

【表5】

マスキング剤 0.01M-EDTA添加量 (ml)	発色剤 (1.107 $\times 10^{-3}$ mol/l) (g)					
	0.01	0.03	0.05	0.10	0.20	0.30
0	×	×	×	×	△	△
1	×	×	×	△	○	○
10	×	×	△	○	○	○
20	△	○	○	○	○	○

【0021】表5の結果から、発色剤とマスキング剤を併用すると両者の添加量により相乗効果があることが判る。したがって、実際試料を分析する場合には、表5の結果を参考に発色剤量、マスキング剤量を決定する必要がある。

(5) 酸

採取したニッケルメッキ液試料が、アルカリ溶液である場合は、酸溶液、好ましくは塩酸を加え溶液のpHを下げ、大量のpH調整剤の消費を防止する。採取した試料溶液のpHが、pH調整剤により容易に調整できる場合には、添加する必要はない。酸添加量は、試料のpHを測定しながら加え、pH調整剤により容易にpH調整ができる量まで加える。

【0022】(6) 試料採取量

試料採取量は、検量線直線領域において特に制限はないが、好ましくは0.1mlである。以上の結果からニッケルメッキ液中の第1鉄イオンの分析方法は、例えばメッキ液試料0.1mlを採取し、18重量%塩酸2mlを添加して酸性溶液とする。次に、0.01M-EDT

A溶液10mlを添加し、ニッケルイオンと第2鉄イオンをマスキングする。さらに、10重量%の1.10フェナントロリン3mlと20重量%の酢酸アンモニウム10mlを加え100mlに定容する。次に、測定波長510nmとして吸光度法で第1鉄イオンの定量をする。なお、本分析方法では、採取試料溶液のpHによっては、塩酸の添加は不要である。また、マスキング剤、発色剤およびpH調整剤の添加順序の制限はない。

【0023】実験例2

実験例2は、Cu、Zn、Cr、Co、Mn各単独液中の第1鉄イオンのみ定量分析する場合の分析条件を調べた実験例である。分析操作は前記実験例1と同様である。

(3) 発色剤

Cu、Zn、Cr、Co、Mnの各10mgに第1鉄イオンを添加して発色剤の添加量を変化させ、発色後の経過時間と吸光度との関係を調べた。結果を表6に示す。

【0024】

【表6】

区分	発色剤 添加量 (g)	遷移金属		第 1 鉄 イオン量 (μ g)	経過時間による吸光度		
		元素種類	量(mg)		10 分後	20 分後	30 分後
実施例14	0.20	Cu	10	0	0.003	0.004	0.003
実施例15	0.20	Cu	10	500	0.972	0.972	0.972
実施例16	0.30	Cu	10	0	0.003	0.004	0.004
実施例17	0.30	Cu	10	500	0.973	0.974	0.972
実施例18	0.20	Zn	10	0	0.001	0.002	0.001
実施例19	0.20	Zn	10	500	0.994	0.995	0.993
実施例20	0.30	Zn	10	0	0.002	0.003	0.002
実施例21	0.30	Zn	10	500	0.991	0.991	0.990
実施例22	0.20	Cr	10	0	0.016	0.017	0.017
実施例23	0.20	Cr	10	500	0.994	0.995	0.996
実施例24	0.30	Cr	10	0	0.018	0.018	0.018
実施例25	0.30	Cr	10	500	0.996	0.996	0.996
実施例26	0.20	Co	10	0	0.028	0.028	0.028
実施例27	0.20	Co	10	500	1.019	1.020	1.019
実施例28	0.30	Co	10	0	0.028	0.027	0.027
実施例29	0.30	Co	10	500	1.026	1.026	1.026
実施例30	0.20	Mn	10	0	0.000	0.000	0.000
実施例31	0.20	Mn	10	500	0.991	0.992	0.993
実施例32	0.30	Mn	10	0	0.001	0.002	0.002
実施例33	0.30	Mn	10	500	0.993	0.994	0.995
比較例15	0.01	Cu	10	0	0.002	0.002	0.002
比較例16	0.01	Cu	10	500	0.012	0.013	0.011
比較例17	0.01	Zn	10	0	0.001	0.002	0.000
比較例18	0.01	Zn	10	500	0.138	0.193	0.250
比較例19	0.01	Cr	10	0	0.015	0.016	0.017
比較例20	0.01	Cr	10	500	0.993	0.993	0.994
比較例21	0.01	Co	10	0	0.009	0.009	0.010
比較例22	0.01	Co	10	500	0.031	0.031	0.031
比較例23	0.01	Mn	10	0	0.001	0.002	0.000
比較例24	0.01	Mn	10	500	0.985	0.986	0.985

【0025】表6の結果から、Cu、Zn、Coについては、実験例1の場合と同様に従来法の発色剤添加量では吸光度が著しく低値を示す。これに対し、発色剤量が0.2g以上、さらに好ましくは、0.3gでは、吸光度の顕著な減少はない。以上の結果から、発色剤の添加量は好ましくは0.2g以上、さらに好ましくは0.3gとする。Cr、Mnについては、従来法で良いことが

判った。

【0026】(4) マスキング剤

第1鉄イオンと第2鉄イオンが共存する場合の空試験値に及ぼす影響を調べた。結果を表7に示す。

【0027】

【表7】

区分	遷移金属		第 1 鉄 イオン量 (μ g)	第 2 鉄 イオン量 (μ g)	吸光度
	元素種類	量(mg)			
実施例34	-	0	0	500	0.014
実施例35	Cu	10	0	500	0.018
実施例36	Zn	10	0	500	0.017
実施例37	Cr	10	0	500	0.031
実施例38	Co	10	0	500	1.091
実施例39	Mn	10	0	500	0.048
比較例25	-	0	0	0	0.001
比較例26	Cu	10	0	0	0.001
比較例27	Zn	10	0	0	0.001
比較例28	Cr	10	0	0	0.015
比較例29	Co	10	0	0	0.027
比較例30	Mn	10	0	0	0.001

【0028】表7の結果から第2鉄イオンは空試験値を上昇させ、第1鉄イオンの定量を妨害する。Coについては、第2鉄イオンを還元して第1鉄イオンとして測定を妨害することが判った。そこで第2鉄イオンおよび共存する遷移金属イオンをマスクングするマスクング剤の

検討を行った。マスクング剤種類は実験例1と同様5種類について行った。結果を表8に示す。なお表8中において、○：適用可能、×：適用不可能として表す。

【0029】

【表8】

区分	マスクング剤 種類・量	第2鉄 イオン(μg)	Cu 10mg	Zn 10mg	Cr 10mg	Co 10mg	Mn 10mg
実施例40	0.01M-BDTA 20ml	500	○	○	○	×	○
実施例41	0.01M-CyDTA20ml	500	○	○	○	×	○
比較例31	10%-酒石酸 10ml	500	×	×	×	×	×
比較例32	10%-クエン酸 10ml	500	×	×	×	×	×
比較例33	10%-シュウ酸 10ml	500	×	×	×	×	×

【0030】表8の結果から、Cu、Zn、Cr、Mnについてマスクング剤としてEDTA、CyDTAを用いるとマスクングできる。Coについてはマスクング不可能であった。以上の結果からCu、Zn、Cr、Mnを含む液中の第1鉄イオンの分析方法は実験例1の場合と同様に操作することで分析できる。

【0031】実験例3

実験例3は、ニッケルメッキ液中の第2鉄イオンを定量分析する場合の分析条件を調べた実験例である。第2鉄イオンを分析する場合は、還元剤、例えばアスコルビン酸を用いて第2鉄イオンを還元し、第1鉄イオンとして全鉄イオン量を測定する。この全鉄イオン量から前記実験例1で求めた第1鉄イオン量を差し引くことにより第2鉄イオン量を定量する。分析操作を図4(7)～(14)に示す。図4の操作の概要は、ニッケルメッキ液(14)の一

部を採取し、酸(13)を添加し溶液を酸性溶液とする。次に、還元剤(12)を加え第2鉄イオンを還元して第1鉄イオンとする。さらに、ニッケルイオン、第2鉄イオンのマスクング剤(11)を加えた後、発色剤(10)として1.10フェナントロリンを加える。さらに、pH調整剤(9)を加え100ml定容とした後、波長510nmにおいて吸光度法により全鉄イオン量(8)を定量する。全鉄イオン量から前記実験例1で求めた第1鉄イオン量を差し引いて、第2鉄イオン量(7)を求める。

【0032】第2鉄イオン分析方法における分析条件の検討として、ニッケルイオン量と全鉄イオンの関係を調べた。結果を表9に示す。

【0033】

【表9】

区 分	発色剤 添加量 (g)	ニッケル 量 (mg)	全鉄 イオン 量 (μg)	経過時間による吸光度		
				5分後	30分後	60分後
実施例42	0.01	9	500	0.881	0.927	0.921
比較例34	0.01	0	0	0.001	0.000	0.000
比較例35	0.01	0	500	0.969	0.995	0.995
比較例36	0.01	9	0	0.003	0.003	0.003

【0034】表9の結果から、ニッケルイオンは鉄イオンの発色を抑え定量を妨害することが判る。そこで、発色剤(10)の量とマスクング剤(11)量を段階的に変化させ、両者の関係を調べた。結果を表10に示す。表10

中において、○：適用可能、×：適用不可能として表わす。

【0035】

【表10】

区 分	発色剤 添加量 (g)	0.01M-EDTA 添加量 (ml)	ニッケ ル量 (mg)	全鉄 1ml量 (μg)	経過時間による吸光度			判定
					10分後	30分後	60分後	
実施例43	0.03	20	9	500	1.001	0.996	0.987	○
実施例44	0.05	10	9	500	0.999	0.988	0.968	○
実施例45	0.05	20	9	500	1.003	1.003	1.002	○
実施例46	0.10	10	9	500	1.007	1.008	1.009	○
実施例47	0.10	20	9	500	1.013	1.014	1.015	○
実施例48	0.30	0	9	500	1.010	1.010	1.010	○
実施例49	0.30	10	9	500	1.011	1.011	1.012	○
実施例50	0.30	20	9	500	1.013	1.013	1.014	○
比較例34	0.01	0	9	500	0.510	0.425	0.359	×
比較例35	0.01	10	9	500	0.281	0.233	0.197	×
比較例36	0.01	20	9	500	0.930	0.925	0.920	×
比較例37	0.03	0	9	500	0.910	0.747	0.643	×
比較例38	0.03	10	9	500	0.680	0.565	0.495	×
比較例39	0.05	0	9	500	0.919	0.813	0.699	×
比較例40	0.10	0	9	500	0.920	0.862	0.788	×

【0036】表10の結果から、発色剤が0.03gでは、0.01M-EDTA溶液20ml、発色剤が0.05g以上では、0.01M-EDTA溶液20ml以下でニッケルイオンの妨害をうけることなく全鉄イオン量を定量することができる。また、還元剤(12)の添加量では、第2鉄イオンを十分に第1鉄イオンに還元する量であり、例えば5重量%アスコルビン酸2mlを添加する。

【0037】このほかの本発明の分析方法の分析条件において、吸光度測定(8)、pH調整剤(9)、酸添加(13)、試料採取量(14)の添加工由および添加量は前記実験例1と同様であるので省略する。以上の結果から、ニッケルメッキ液中の第2鉄イオンの分析方法は、例えばメッキ液試料0.1mlを採取し、18重量%塩酸2mlを添加して酸性溶液とする。次に、5重量%アスコルビン酸2mlを加え、第2鉄イオンを還元する。そして、0.01M-EDTA溶液10mlを添加し、ニッケルイオンと第2鉄イオンをマスクングする。さらに、10重量%の1.10フェナントロリン3mlと20重

量%の酢酸アンモニウム10mlを加え100mlに定容とする。次に、測定波長510nmとして吸光度法で全鉄イオンを定量する。得られた全鉄イオン量から前記実験例1による分析方法で求めた第1鉄イオン量を差し引いて第2鉄イオン量を求める。なお、本分析方法では、採取試料溶液のpHによっては、塩酸の添加は不要である。また、マスクング剤、発色剤およびpH調整剤の添加順序の制限はない。

【0038】実験例4

実験例4は、Cu、Zn、Cr、Co、Mn各単独液中の第2鉄イオンのみ定量分析する場合の分析条件を調べた実験例である。分析操作は前記実験例3と同様である。第2鉄イオン分析方法における分析条件の検討として、全鉄イオン量とCu、Zn、Cr、Co、Mn各イオン量を一定として発色剤量とマスクング剤量を変化させ、吸光度を測定した。結果を表11に示す。表11中において、○：適用可能、×：適用不可能として表す。

【0039】

【表11】

発色剤量 (g)	マスキング剤 0.01M-EDTA (ml)	全鉄イオン量 (μ g)	Cu 10mg	Zn 10mg	Cr 10mg	Co 10mg	Mn 10mg
0.01	0	500	×	×	○	×	○
0.01	10	500	×	×	○	×	○
0.01	20	500	×	×	○	×	○
0.20	0	500	○	○	○	○	○
0.20	10	500	○	○	○	○	○
0.20	20	500	○	○	○	○	○
0.30	0	500	○	○	○	○	○
0.30	10	500	○	○	○	○	○
0.30	20	500	○	○	○	○	○

【0040】表11の結果から、Cu、Zn、Coは発色剤0.20gでマスキング剤0mlで妨害を受けることなく全鉄イオン量を定量することができる。またCr、Mnは従来法で定量できる。

実験例5

実験例1および実験例3で決定したニッケルメッキ溶液中の第1鉄イオン、全鉄イオンの分析方法にしたがって検量線の作成を行なった。結果を図5、6に示す。

【0041】図5、6中の検量線は良好な直線であり、本発明のニッケルメッキ液中の第1鉄イオン、第2鉄イ

オンの分析方法が実際試料の分析に十分適用できることが判る。

実験例6

実験例6は、実験例1および実験例3で決定したニッケルメッキ液中の第1鉄イオン、全鉄イオンの分析方法の再現性を確認した。ニッケルメッキ液の試料群から6試料を採取し、第1鉄イオン、第2鉄イオンの分析を行なった。結果を表12に示す。

【0042】

【表12】

(単位: g/l)

区 分	分析回数	第1鉄イオン	第2鉄イオン
実施例5 1	1	2.69	0.40
実施例5 2	2	2.72	0.47
実施例5 3	3	2.68	0.42
実施例5 4	4	2.73	0.44
実施例5 5	5	2.70	0.43
実施例5 6	6	2.71	0.46
平均値 (x; g/l)	6	2.705	0.437
標準偏差 (σ ; g/l)	6	0.017	0.024
相対標準偏差 (RSD; %)	6	0.63	5.4

【0043】表12に示すように、ニッケルメッキ液中の第1鉄イオン、第2鉄イオンの6回の繰り返し測定の場合は、相対標準偏差C.V.が6%以下と良好な再現性を示している。これより、本発明の分析方法の精度が高いことが判明した。

実験例7

実験例7は、本発明の分析方法を用いて、実際試料の分析を行なった。結果を表13に示す。

【0044】

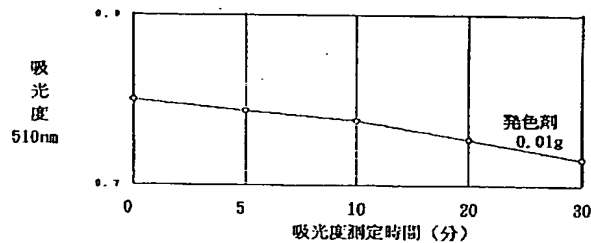
【表13】

(単位: g/l)

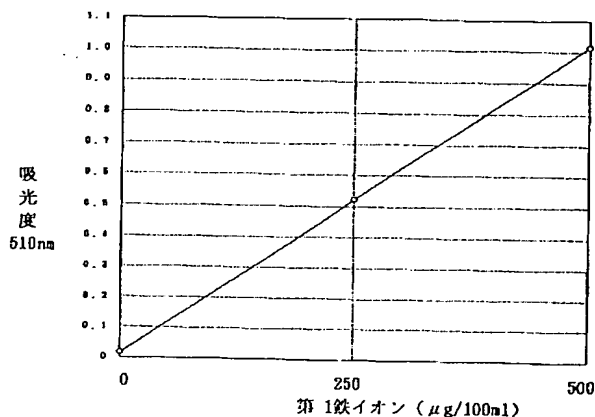
区 分	試料名	分析回数	第1鉄イオン	第2鉄イオン
実施例57 実施例58	A	1 2	2.69 2.72	0.40 0.47
実施例59 実施例60	B	1 2	2.00 2.00	1.11 1.12
実施例61 実施例62	C	1 2	3.13 3.15	0.12 0.09
実施例63 実施例64	D	1 2	2.84 2.89	0.23 0.19

【0045】2回の分析結果は、十分ルーチン分析に適用できる結果であった。なお、本発明による第1鉄イオン、第2鉄イオンの分析の所要時間は、10試料で4時間であったのに対し、熟練を要する第1の方法である滴定法では、第2鉄イオン量が少量のため、バラツキが大きく正確に分析できなかった。これより、第1鉄イオン、第2鉄イオンの価数別定量操作が、迅速性の面でも優れていることがわかる。また、第2の方法である吸光度法を用いる従来法では、ニッケルメッキ液中の鉄の分析は、ニッケルイオンの妨害により分析不可能であっ

【図2】



【図5】



た。さらに、本発明を用いることで、鉄イオンの価数とメッキ状態との関係が明確になり、磁性膜等の研究の促進が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による第1鉄イオン分析方法の手順を示すフローチャート図である。

【図2】発色剤が0.01g/100mlのときの510nmにおける第1鉄イオンの吸光度が測定時間により変化する関係を示す図である。

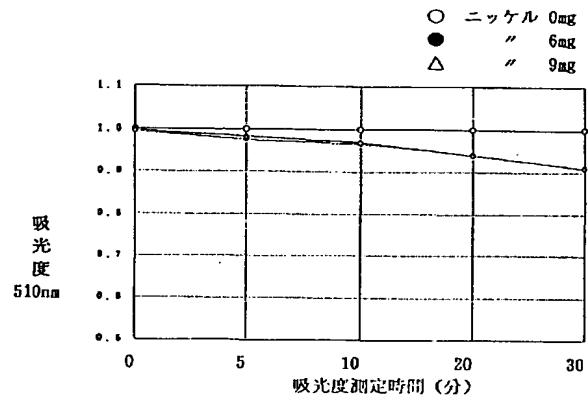
10 【図3】ニッケルイオン量が段階的に変化するときの510nmにおける第1鉄イオンの吸光度が測定時間により変化する関係を示す図である。

【図4】本発明の実施例による第2鉄イオン分析方法の手順を示すフローチャート図である。

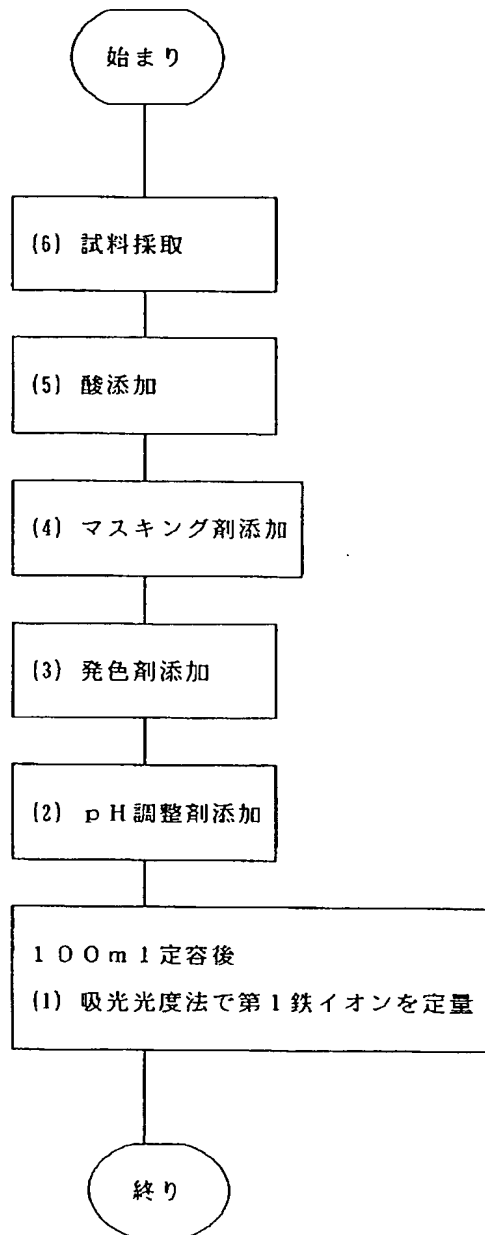
【図5】本発明の実施例による第1鉄イオン分析方法にしたがって作成した第1鉄イオンと吸光度の関係を示す図である。

20 【図6】本発明の実施例による第2鉄イオン分析方法にしたがって作成した全鉄イオン量と吸光度の関係を示す図である。

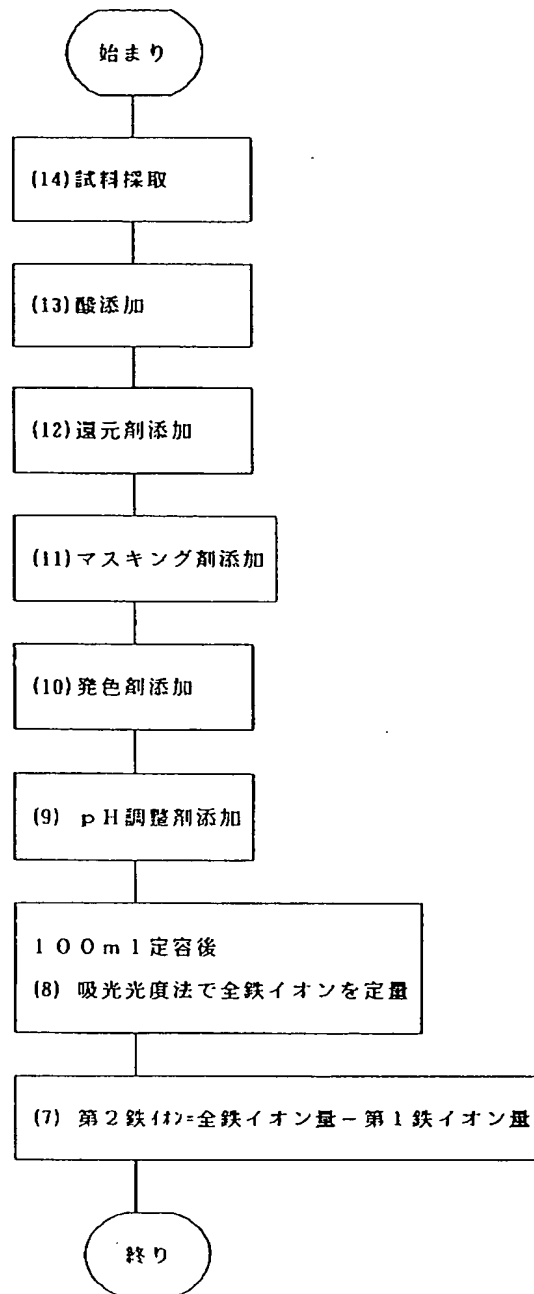
【図3】



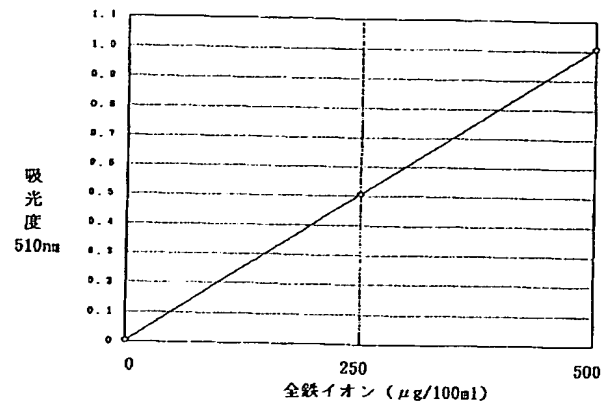
【図1】



【図4】



【図6】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**